

Abstract of **PL160897B**

Method of producing modified viscose fibres containing alpha cellulose and microcrystalline chitosan, characterised in that the microcrystalline chitosan, in particular in the form of water suspended solids with the ratio of secondary swelling between 200 - 2,000%, the average molecular weight in the range of  $10^4$  -  $10^6$  and the deacetylation degree not lower than 30%, particularly 60 to 90% is subjected to the process of modification with the use of chelating, active metal ions such as copper, zinc, or calcium by introducing into the suspended matter of microcrystalline chitosan, salts of these metals such as copper sulphate, zinc sulphate, or zinc chloride, or calcium chloride in form of the solid, or solution while maintaining the molar ratio of glucosamine monomeric units to metal salts not higher than 1:2, during 1 - 120 minutes at the temperature not lower than 10 degrees C, while after completion of modification process the obtained chelate of microcrystalline chitosan containing not less than 0.01% by weight of microcrystalline polymer is being diluted in viscose, in particular by mixing during 1 to 120 minutes, or using injection before the process of fibre forming, and then the obtained spinning solution is possibly filtrated or the modified viscose fibres are directly formed from the solution by the known viscose method.

7. Method of producing modified viscose fibres containing alpha cellulose and microcrystalline chitosan, characterised in that the viscose fibre containing microcrystalline chitosan, is treated with solutions containing ions of active metals such as copper, zinc or calcium in the form of copper sulphate, zinc sulphate, or zinc chloride, or calcium chloride while maintaining the molar ratio of glucosamine monomeric units of the polymer contained in fibres to metal salts not lower than 1:0.1 in particular from 1:0.5 to 1:2 by mixing, washing or immersing fibres in the solution during 1 - 120 minutes at the temperature not lower than 10 degrees C, preferably 20-60 degrees C.



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 282707

(22) Data zgłoszenia: 11.12.1989

(51) IntCl<sup>5</sup>:  
D01F 2/06  
D01F 9/00

(54) Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
17.06.1991 BUP 12/91

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
30.04.1993 WUP 04/93

(73) Uprawniony z patentu:  
Instytut Włókien Chemicznych, Łódź, PL  
Kemira Oy Steri, Valkeakoski, FI

(72) Twórcy wynalazku:  
Henryk Struszczyk, Zgierz, PL  
Pertti Nousiainen, Tampere, FI

(57) 1. Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych, zawierających alfa-celulozę oraz mikrokrystaliczny chitozan, **znamienny tym**, że mikrokrystaliczny chitozan, zwłaszcza w postaci wodnej zawiesiny, o wskaźniku wtórnego pęcznienia w zakresie 200-2000%, średniej masie cząsteczkowej w zakresie  $10^4$ - $10^6$  i stopniu deacetylacji nie niższym niż 30%, zwłaszcza 60-90%, poddaje się procesowi modyfikacji za pomocą chelatujących, aktywnych jonów metali, jak miedź, cynk lub wapń, drogą wprowadzania do zawiesiny mikrokrystalicznego chitozanu soli tych metali, jak siarczan miedziowy, chlorek bądź siarczan cynkowy czy chlorek wapniowy, w postaci stałej lub roztworu, przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozoaminy do soli metali nie wyższego niż 1:2, w czasie 1-120 minut w temperaturze nie niższej niż 10°C, po czym po zakończeniu procesu modyfikacji otrzymany chelat mikrokrystalicznego chitozanu, zawierający nie mniej niż 0,01% wagowego polimeru mikrokrystalicznego rozprowadza się w wiskozie, zwłaszcza za pomocą mieszania w czasie 1-120 minut, bądź za pomocą wtrysku przed procesem formowania włókien, a następnie uzyskany roztwór przedziałniczy poddaje się ewentualnej filtracji, lub bezpośrednio formuje z niego modyfikowane włókna wiskozowe znaną metodą wiskozową.

7. Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych, zawierających alfa-celulozę oraz mikrokrystaliczny chitozan, **znamienny tym**, że włókno wiskozowe zawierające mikrokrystaliczny chitozan poddaje się działaniu roztworów zawierających jony metali aktywnych jak miedź, cynk czy wapń w postaci roztworu siarczanu miedziowego, chlorku bądź siarczanu cynkowego czy chlorku wapniowego, przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozoaminy polimeru zawartego we włóknie do soli metali nie niższego niż 1:0,1, zwłaszcza od 1:0,5 do 1:2, w drodze mieszania, przemywania lub zanurzania włókien wiskozowych w roztworze w czasie 1-120 minut w temperaturze nie niższej niż 10°C, zwłaszcza 20-60°C.

## SPÓSÓB WYTWARZANIA MODYFIKOWANYCH WŁÓKIEN WISKOZOWYCH

### Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych, zawierających alfa-celulozę oraz mikrokryształiczny chitozan, z n a m i e n n y   t y m, że mikrokryształiczny chitozan, zwłaszcza w postaci wodnej zawiesiny, o wskaźniku wtórnego pęcznieńia w zakresie 200 - 2000%, średniej masie cząsteczkowej w zakresie  $10^4$  -  $10^6$  i stopniu deacetylacji nie niższym niż 30%, zwłaszcza 60 - 90%, poddaje się procesowi modyfikacji za pomocą chelatujących, aktywnych jonów metali, jak miedź, cynk czy wapń, drogą wprowadzania do zawiesiny mikrokryształicznego chitozanu soli tych metali, jak siarczan miedziowy, chlorek bądź siarczan cynkowy czy chlorek wapniowy, w postaci stałej lub roztworu przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozyaminy do soli metali nie wyższego niż 1:2, w czasie 1 - 120 minut w temperaturze nie niższej niż  $10^{\circ}\text{C}$ , po czym po zakończeniu procesu modyfikacji otrzymany chelat mikrokryształicznego chitozanu, zawierający nie mniej niż 0,01% wagowego polimeru mikrokryształicznego rozprowadza się w wiskozie, zwłaszcza za pomocą mieszania w czasie 1 - 120 minut, bądź za pomocą wtrysku przed procesem formowania włókien, a następnie uzyskany roztwór przędzalniczy poddaje się ewentualnej filtracji, lub bezpośrednio formuje z niego modyfikowane włókna wiskozowe znaną metodą wiskozową.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y   t y m, że mikrokryształiczny chitozan stosuje się w ilości co najmniej 0,01%, korzystnie 0,1 - 20%, sole metali chelatujących w ilości 0,001 - 2,0% oraz alfa-celulozę w ilości 60 - 80%.

3. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y   t y m, że do roztworu przędzalniczego wprowadza się polietylenoglikole, aminy, poliaminy, czy etyksylowane fenole, w ilości nie mniejszej niż 0,01% wagowych w stosunku do masy alfa-celulozy.

4. Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych, zawierających alfa-celulozę oraz mikrokryształiczny chitozan, z n a m i e n n y   t y m, że mikrokryształiczny chitozan, zwłaszcza w postaci wodnej zawiesiny, o wskaźniku wtórnego pęcznieńia w zakresie 200 - 2000%, średniej masie cząsteczkowej w zakresie  $10^4$  -  $10^6$  i stopniu deacetylacji nie niższym niż 30%, zwłaszcza 60 - 90%, poddaje się procesowi modyfikacji za pomocą chelatujących, aktywnych jonów metali, jak miedź, cynk czy wapń, drogą wprowadzania do zawiesiny mikrokryształicznego chitozanu soli tych metali, jak siarczan miedziowy, chlorek bądź siarczan cynkowy czy chlorek wapniowy, w postaci stałej lub roztworu, przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozyaminy do soli metali nie niższego niż 1:2, w czasie 1 - 120 minut w temperaturze nie niższej niż  $10^{\circ}\text{C}$ , po czym po zakończeniu procesu modyfikacji chelat mikrokryształicznego chitozanu, w ilości 1 - 99,9% wagowych rozprowadza się w małej ilości wiskozy, drogą mieszania lub wtrysku, po czym utworzony koncentrat chelatu mikrokryształicznego chitozanu rozprowadza się w wiskozie standardowej w drodze mieszania w czasie 1 - 120 minut lub wtrysku przed procesem formowania włókien, a następnie formuje się w znany sposób modyfikowane włókna wiskozowe.

5. Sposób według zastrz.4, z n a m i e n n y   t y m, że mikrokryształiczny chitozan stosuje się w ilości co najmniej 0,01%, korzystnie 0,1 - 20%, sole metali chelatujących w ilości 0,001 - 2,0% oraz alfa-celulozę w ilości 60 - 80%.

6. Sposób według zastrz.4, z n a m i e n n y   t y m, że do roztworu przędzalniczego wprowadza się polietylenoglikole, aminy, poliaminy, czy etyksylowane fenole w ilości nie mniejszej niż 0,01% wagowych w stosunku do masy alfa-celulozy.

7. Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych, zawierających alfa-celulozę oraz mikrokryształiczny chitozan, z n a m i e n n y   t y m, że włókno wiskozowe zawierające mikrokryształiczny chitozan poddaje się działaniu roztworów zawierających jony

metali aktywnych jak miedź, cynk czy wapń w postaci roztworu siarczynu miedziowego, chlorku bądź siarczynu cynkowego czy chlorku wapniowego, przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozoaminy polimeru zawartego we włóknie do soli metali nie niższego niż 1:0,1, zwłaszcza od 1:0,5 do 1:2, w drodze mieszania, przemywania lub zanurzania włókien wiskozowych w roztworze w czasie 1 - 120 minut w temperaturze nie niższej niż 10°C, zwłaszcza 20 - 60°C.

\*\*\*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych, zawierających mikrokryształiczny chitozan.

Znane włókna wiskozowe zawierające chitozan lub chitynę są wytwarzane zgodnie z metodą wiskozową, w której wyjściowy chitozan lub chitynę poddaje się merceryzacji za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie poddaje się reakcji z dwusiarczkiem węgla w temperaturze od -30 do 0°C. Proces wymrażania pozwala na wytworzenie pochodnych chitozanu lub chityny, niemożliwych do otrzymania w innych warunkach, zdolnych do rozpuszczenia w wodnych roztworach wodorotlenku sodowego oraz odpowiednich do zastosowania jako dodatki modyfikujące włókna wiskozowe lub też jako roztwór przędzalniczy służący do wytwarzania włókien z poliaminowęglowodanów. Wytwarzanie roztworu pochodnych poliaminowęglowodanów może być realizowany w znanych metodach w ciągu szeregu długotrwałych operacji, jak również stosowania operacji wymrażania powodującej występowanie w warunkach przemysłowych wielu trudności technologicznych uniemożliwiających wręcz praktyczne zastosowanie.

Znane włókna wiskozowe zawierające chitozan oraz sposoby ich wytwarzania, zgodnie z metodą wiskozową, są opisane w monografii "Chitin", wydanej przez Pergamon Press, Nowy Jork, 1977 rok.

Inne znane sposoby wytwarzania włókien z poliaminowęglowodanów opierają się na formowaniu rozpuszczonych polimerów do kąpieli regenerującej lub do powietrza.

Znany jest z japońskiego opisu patentowego nr 81 112 937 sposób wytwarzania włókien i folii z chitozanu z wodnych roztworów tego polimeru w kwasie octowym. Roztwór przędzalniczy jest filtrowany i formowany do roztworów wodnych zawierających anionowe środki powierzchniowo czynne. Alternatywnie roztwór przędzalniczy natryskuje się na powierzchnię płyty, po czym wytworzona błona polimeru koaguluje się w powyższej kąpieli.

W japońskim opisie patentowym nr 84 116 418 jest opisany sposób wytwarzania włókien chitozanowych w drodze rozpuszczania chitozanu w rozpuszczalniku mieszanym w postaci wody i kwasu dwuchlorooctowego, a następnie formowania włókien lub folii do wodnych roztworów soli metali alkalicznych, po czym utworzony produkt poddaje się traktowaniu roztworem metali chelatujących.

Z japońskiego opisu patentowego nr 81 106 901 znany jest sposób wytwarzania włókien chitozanowych w drodze rozpuszczania płatków chitozanowych w wodnym roztworze kwasu octowego w temperaturze 40°C dla otrzymania 3% roztworu chitozanu w 0,5% wodnym roztworze kwasu octowego. Roztwór przędzalniczy formuje się do 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 30°C, a następnie uzyskane włókna oczyszcza się w wodzie i suszy, przy czym wytworzone włókna o grubości 3,5 denier charakteryzują się wytrzymałością 2,44 G/den i wydłużeniem 10,8%.

Z patentu europejskiego nr 77 098 znany jest sposób wytwarzania kapilarnych włókien chitozanowych używanych do procesów ultrafiltracji i dializy o średnicy 0,1 - 1,0 mm oraz grubości ścianek 0,005 - 0,025 mm. Włókna te są wytwarzane w drodze formowania z kwaśnych roztworów chitozanu do alkalicznych kąpiei koagulujących przy stosowaniu gazowego amoniaku.

Z japońskiego opisu patentowego nr 85 059 125 znany jest sposób wytwarzania włókien chitozanowych w drodze ich formowania z roztworu chitozanu w wodnym roztworze kwasu octowego i mocznika do kąpieli zawierającej wodorotlenek sodowy i alkohol etylowy. Zawartość kwasu octowego i mocznika w roztworze przedziałniczym wynosiła odpowiednio 0,5 - 20% wagowych i 0,1 - 1,0% wagowych, zaś w charakterze kąpieli przedziałniczej stosuje się wodorotlenek sodowy, potasowy bądź amonowy w stężeniu 1 - 50% wagowych.

W japońskim opisie patentowym nr 8 540 224 jest przedstawiony sposób wytwarzania włókien chitozanowych charakteryzujących się podwyższoną wytrzymałością i modułem, przy czym włókna otrzymuje się w drodze formowania z roztworów przedziałniczych w postaci wodnych roztworów chitozanu w kwasie octowym do powietrza i następnie traktuje wytworzone włókna gazowym amoniakiem oraz wykańcza w wodzie.

Tak otrzymane włókna chitozanowe charakteryzują się wytrzymałością w stanie klimatyzowanym równą 2 G/den, w stanie mokrym 0,82 G/den, wydłużeniem - 11% oraz modułem - 100 G/den.

Znany jest także sposób wytwarzania włókien chitozanowych z opisu patentowego USA nr 4 309 534, polegający na rozpuszczaniu polimeru chitozanu w wodnym roztworze kwasu octowego i glikolowego, w czasie 2 - 14 dni w temperaturze pokojowej oraz na formowaniu z uzyskanego roztworu przedziałniczego włókien i folii chitozanowej.

W polskim opisie patentowym nr 125 995 jest opisany sposób otrzymywania mikrokrystalicznego chitozanu w postaci wodnej zawiesiny lub proszku o podwyższonej reaktywności, charakteryzującego się wartością wskaźnika wtórnego pęcznienia WRV w zakresie 500 - 2000% w przypadku zawiesiny oraz 200 - 500% w przypadku proszku, średnią masą cząsteczkową w zakresie  $10^4$  -  $10^6$  i stopniem deacetylacji nie niższym niż 30%. Mikrokrystaliczny chitozan według tego sposobu charakteryzuje się analogiczną budową chemiczną jak wyjściowy chitozan standardowy przy istotnych różnicach w strukturze nadcząsteczkowej.

Z fińskiego opisu patentowego nr 78 126 znany jest sposób wytwarzania włókien chitozanowo-wiskozowych w drodze bezpośredniego wprowadzania do wiskozy dodatku w postaci pochodnej mikrokrystalicznego chitozanu otrzymanej w drodze reakcji tego mikrokrystalicznego polimeru z dwusiarczkiem węgla, stosowanego w ilości nie mniejszej niż 0,1% wagowych w stosunku do masy alfa-celulozy, zwłaszcza 0,5 - 25% wagowych. Pochodna chitozanu jest wytwarzana w drodze alkalicznej merceryzacji mikrokrystalicznego chitozanu, zwłaszcza za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, po czym merceryzowany mikrokrystaliczny chitozan, zawierający 1 - 10% wagowych polimeru oraz 5 - 20% wagowych wodorotlenku sodowego jest poddawany reakcji z dwusiarczkiem węgla w temperaturze nie niższej niż  $10^{\circ}\text{C}$  w czasie 1 - 120 minut.

Inny znany sposób wytwarzania włókien chitozanowo-wiskozowych opisany w patencie Finlandii nr 78 127, polega na stosowaniu mikrokrystalicznego chitozanu jako dodatku do wiskozy, w ilości nie mniejszej niż 0,01% wagowych, zwłaszcza 0,01 - 30% wagowych w stosunku do masy alfa-celulozy. W sposobie tym, zawieszinę mikrokrystalicznego chitozanu, zawierającą nie mniej niż 0,001% wagowych polimeru wprowadza się do wiskozy, zwłaszcza w drodze mieszania w czasie 1 - 60 minut, po czym modyfikowaną wiskozę przędzie się w standardowych warunkach do uzyskania włókien chitozanowo-wiskozowych charakteryzujących się własnościami wysoce absorpcyjnymi, średnią bakteriostatycznością jak i podwyższoną wybarwialnością.

Znane sposoby wytwarzania włókien wiskozowych zawierających chitozan przy zastosowaniu metody wiskozowej, jak również z włókien poliaminowęglowodanów, wymagają szeregu skomplikowanych operacji technologicznych jak i środków pomocniczych. Znane włókna wiskozowe zawierające chitozan, charakteryzują się podwyższoną wybarwialnością, zwłaszcza barwnikami kwasowymi. Także włókna z poliaminowęglowodanów odznaczają się podwyższoną wybarwialnością, bakteriostatycznością oraz biodegradowalnością. Znane włókna chitozanowo-wiskozowe wytwarzane w drodze wprowadzania do wiskozy dodatku w postaci zawiesiny mikrokrystalicznego chitozanu charakteryzują się średnią bakteriostatycznością oraz dobrymi własnościami absorpcyjnymi.

Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien wiskozowych zawierających alfa-celulozę oraz mikrokrystaliczny chitozan, według wynalazku polega na tym, że mikrokrystaliczny chitozan, zwłaszcza w postaci wodnej zawiesiny o wskaźniku wtórnego pęcznienia w zakresie 200 -

2000%, średniej masie cząsteczkowej w zakresie  $10^4 - 10^6$  i stopniu deacetylacji nie niższym niż 30%, zwłaszcza 60 - 90%, poddaje się procesowi modyfikacji za pomocą chelatujących aktywnych jonów metali, jak miedź, cynk czy wapń, drogą wprowadzania do zawiesiny mikrokrystalicznego chitozanu soli tych metali, jak siarczan miedziowy, chlorek bądź siarczan cynkowy czy chlorek wapniowy w postaci stałej lub roztworu, przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozoaminy do soli metali nie wyższego niż 1:2, w czasie 1 - 120 minut w temperaturze nie niższej niż  $10^{\circ}\text{C}$ . Po zakończeniu procesu modyfikacji, otrzymany mikrokrystaliczny chitozan, w postaci chelatu zawierający nie mniej niż 0,01% wagowy polimeru mikrokrystalicznego jest następnie rozprowadzany w viskozii, zwłaszcza za pomocą mieszania, w czasie 1 - 120 minut, bądź za pomocą wtrysku przed formowaniem włókien, następnie uzyskaną mieszaninę poddaje się ewentualnej filtracji, bądź bezpośrednio formuje z niej modyfikowane włókna viskozowe znaną metodą viskozową.

Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien viskozowych zawierających alfa-celulozę oraz mikrokrystaliczny chitozan według wynalazku polega również na tym, że chelat mikrokrystalicznego chitozanu, otrzymany w sposób wyżej opisany w ilości 1 - 99,9% wagowych, wprowadza się drogą mieszania lub wtrysku do małej ilości viskozy w czasie 1 - 60 minut, po czym utworzony koncentrat chelatu mikrokrystalicznego chitozanu z viskozą wprowadza się do viskozy standardowej w drodze mieszania w czasie 1 - 120 minut, bądź za pomocą wtrysku przed formowaniem włókien, a następnie formuje się w znany sposób modyfikowane włókna viskozowe.

W sposobie według wynalazku mikrokrystaliczny chitozan stosuje się w ilości co najmniej 0,01% wagowego, korzystnie 0,1 - 20% wagowych, sole metali chelatujących w ilości 0,001 - 2% wagowych oraz alfa-celulozę w ilości 60 - 80% wagowych.

W sposobie według wynalazku do roztworu przedziałniczego wprowadza się także dodatkowe preparaty modyfikujące, zwłaszcza poprawiające mieszalność, filtracyjność oraz przędlivość, jak: polietylenoglikole, aminy, poliaminy lub etoksylogowane fenole, w ilości nie mniejszej niż 0,01% wagowego w stosunku do alfa-celulozy.

Sposób wytwarzania modyfikowanych włókien viskozowych według wynalazku polega również na tym, że gotowe włókna viskozowe zawierające mikrokrystaliczny chitozan poddaje się działaniu roztworów zawierających chelatujące jony metali aktywnych, jak miedź, cynk czy wapń, w postaci roztworu siarczanu miedziowego, chlorku bądź siarczanu cynkowego oraz chlorku wapniowego, przy zachowaniu stosunku molowego merów glukozoaminowych polimeru zawartego we włóknie do soli metali nie niższego niż 1:0,1, zwłaszcza w zakresie od 1:0,5 do 1:2, w drodze mieszania, przemywania bądź zanurzania włókien viskozowych w roztworach soli w czasie 1 - 120 minut w temperaturze nie niższej niż  $10^{\circ}\text{C}$ , zwłaszcza  $20 - 60^{\circ}\text{C}$ .

Modyfikowane włókna viskozowe wytwarzane sposobem według wynalazku zawierają w swej strukturze mikrokrystaliczny chitozan w postaci chelatu z jonami aktywnych metali chelatujących, jak: miedź, cynk czy wapń, zapewniającymi uzyskanie synergistycznego efektu w stosunku do bioaktywnych własności chitozanu. Modyfikowane włókna viskozowe zawierają 0,1 - 20% wagowych mikrokrystalicznego chitozanu, 0,001 - 2% wagowych soli metali chelatujących, 60 - 80% wagowych alfa-celulozy, zaś pozostała ilość stanowi wilgoć oraz substancje preparujące, przy czym stosunek molowy merów glukozoaminowych do soli metali chelatujących jest nie niższy niż 1:0,1. Chelaty mikrokrystalicznego chitozanu stosowane do modyfikacji włókien viskozowych według wynalazku występują w postaci małych agregatów o średnich wymiarach w zakresie 0,01 - 100  $\mu\text{m}$ , zwłaszcza w postaci zawiesiny. Agregaty te charakteryzują się równocześnie dużą elastycznością i zdolnością do dezintegracji na indywidualne cząstki w wyniku działania mechanicznego bądź też do zmiany kształtu w wyniku oddziaływania odpowiednich naprężeń. Powyższe zalety chelatów umożliwiają bezpośrednie ich stosowanie do modyfikacji włókien viskozowych sposobem według wynalazku. Mikrokrystaliczny chitozan wykorzystany w sposobie według wynalazku wykazuje wysoką zdolność do tworzenia chelatów z szeregiem jonów metali, w wyniku jego wysokiej reaktywności oraz dużej powierzchni wewnętrznej i systemu kapilarnego. Rozkład wymiarów agregatów mikrokrystalicznego chitozanu wykazuje udział cząstek o wymiarach w zakresie 3,1 - 25  $\mu\text{m}$  w ilości 93% w stosunku do ilości wszystkich cząstek, podczas gdy chelat mikrokrystalicznego chitozanu z jonami wapnia charakteryzuje się zawartością 81% cząstek o powyższych wymiarach, chelat z jonami miedzi w ilości 79,1% oraz chelat z jonami cynku w ilości 75,8%.

Modyfikowany mikrokryształiczny chitozan, w postaci chelatu, z jonami biologicznie aktywnych metali zezwala na bezpośrednie wprowadzenie do włókien wiskozowych polimeru glukozaminowego połączonego z aktywnymi metalami miedzi, cynku, wapnia i innych, dla polepszenia bioaktywnych cech modyfikowanych włókien wiskozowych. Wprowadzenie aktywnych jonów metali chelatujących do struktury włókien wiskozowych, wytwarzanych metodą wiskozową, możliwe jest tylko sposobem według wynalazku.

Główna zaleta modyfikowanych włókien wiskozowych otrzymywanych sposobem według wynalazku związana jest z wprowadzeniem modyfikowanego mikrokryształicznego chitozanu w postaci chelatu, bezpośrednio do ich struktury bez jakichkolwiek zmian w składzie chemicznym oraz w strukturze nadcząsteczkowej chelatu mikrokryształicznego chitozanu. Dotychczas bezpośrednie wprowadzenie chelatów chitozanu do wiskozy czy też do struktury włókien wiskozowych nie było stosowane, gdyż wszystkie znane sposoby są związane z odpowiednią zmianą struktury chemicznej chitozanu dla otrzymania odpowiednich pochodnych rozpuszczalnych w środowisku alkalicznym, bądź poprzez bezpośrednie wprowadzenie mikrokryształicznego chitozanu. Jony metali wprowadzane znanymi sposobami do wiskozy, tworzą nierozpuszczalne pochodne ze składnikami wiskozy, jak na przykład siarczek miedziowy o barwie czarnej, wpływające na pogorszenie własności wiskozy, stabilność oraz jej nieprzędliwość, bądź też sole te ulegają całkowitemu wypłukaniu z wytwarzanych włókien w czasie formowania lub wykończenia włókien.

Chelat mikrokryształicznego chitozanu wprowadzony do struktury włókien wiskozowych sposobem według wynalazku tworzy wiązania wodorowe o dużej energii z grupami wodorotlenowymi regenerowanej celulozy tworzącej te włókna. Zastosowanie chelatu mikrokryształicznego chitozanu zapewnia także zwiększenie sorpcji wody oraz barwników, poprawę własności mechanicznych, a także zwiększenie bioaktywności, zwłaszcza bakteriostatyczności, przy zachowaniu bardzo prostej technologii wytwarzania włókien drogą prostego mieszania lub wtrysku substratu do roztworu przędzalniczego. Zaletą jest także wytwarzanie koncentratu modyfikowanego mikrokryształicznego chitozanu z wiskozą, który bardzo ułatwia rozprowadzanie w standardowej wiskozie dodatków modyfikujących.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku związków modyfikujących wpływających na mieszalność, filtracyjność, bądź poprawiających proces formowania włókien w postaci polietylenoglikoli, amin, poliamin czy stoksylowanych fenoli, wprowadzanych do modyfikowanego mikrokryształicznego chitozanu, jego koncentratu z wiskozą lub do wiskozy ułatwia proces dyspergowania zawiesiny polimeru mikrokryształicznego jak i ułatwia deformację jego cząstek w czasie formowania włókien wiskozowych.

Modyfikowane włókna wiskozowe wytwarzane sposobem według wynalazku charakteryzują się szeregiem zalet, w stosunku do standardowych włókien wiskozowych zawierających standardowy mikrokryształiczny chitozan, jak odpowiednio wyższą sorpcję wody i barwników, wyższą wartość współczynnika pęcznienia o około 10 - 40%, przy czym włókna te są zaliczane do włókien wysoce absorpcyjnych. Charakteryzują się one dodatkowymi, korzystnymi własnościami jak bakteriostatyczność w wyniku zastosowania chelatu z jonami miedzi, bioaktywność wpływającą na poprawę krzepliwości krwi w przypadku stosowania chelatu z solami wapnia. Zaletą jest także wysoka efektywność przy stosunkowo małej ilości zastosowanego modyfikowanego mikrokryształicznego chitozanu, rzędu 0,01 - 5,0% wagowych zawartego w strukturze włókien wiskozowych.

Modyfikowane włókna wiskozowe, ze względu na swoje specyficzne własności znajdują zastosowanie w medycynie do wytwarzania opatrunków, tamponów i odzieży jednorazowego użycia, w farmacji jako nośniki leków, w przemyśle materiałów sanitarnych oraz włókienniczym, do wyrobu waty, tamponów, podasek, tkanin, dzianin oraz włóknin o własnościach wysokiej sorpcyjności i wybarwialności.

Przedmiot wynalazku ilustrują bliżej podane niżej przykłady nie ograniczając jego zakresu.

**P r z y k ł a d I.** 390 części wagowych mikrokryształicznego chitozanu w postaci wodnej zawiesiny zawierającej 4,1% wagowych polimeru mikrokryształicznego, charakteryzującego się średnią masą cząsteczkową  $2,81 \cdot 10^5$ , wskaźnikiem wtórnego pęcznienia  $WRV=535\%$ , stopniem deacetylacji równym 67,5% oraz zawartością azotu równą 7,2%, mieszano przez 5 minut z 15,9 częściami wagowymi uwodnionego siarczanu miedziowego, rozpuszczonego w 100 częściach wagowych wody, po czym dodano 5,5 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, o nazwie handlowej Avolan IS i mieszano przez dalsze 30 minut. Otrzymano modyfikowany mikrokryształiczny chitozan, który wprowadzono przy ciągłym mieszaniu do 5330 części wagowych wiskozy zawierającej 10% wagowych alfa-celulozy i mieszano dalej przez 30 minut. Zbiornik zawierający modyfikowaną wiskozę podłączono następnie do układu ze zmniejszonym ciśnieniem dla jej odpowietrzenia, po czym formowano włókna wiskozowe przy zachowaniu parametrów charakterystycznych dla standardowych włókien wiskozowych. Rozkład cząstek modyfikowanego mikrokryształicznego chitozanu w wiskozie wykazał, iż ich udział o największych wymiarach, w zakresie 50 - 63 um, wynosił tylko 3,8%.

Proces formowania włókien wiskozowych prowadzono z szybkością 40 m/minutę do pierwszej kąpieli zawierającej 90 g/l kwasu siarkowego i 35 g/l siarczanu cynkowego, drugiej kąpieli zawierającej 30 g/l kwasu siarkowego o temperaturze  $90^{\circ}\text{C}$  oraz trzeciej kąpieli plastyfikującej zawierającej 30 g/l kwasu siarkowego o temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$ . Wytworzone włókna wiskozowe wykończano w typowych standardowych warunkach. Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe zawierające 0,12% wagowych azotu odpowiadającego 1,85% wagowych mikrokryształicznego chitozanu oraz 0,66% wagowych miedzi. Włókna te charakteryzowały się grubością 2,90 dtex, wytrzymałością 0,82 cN/tex, wydłużeniem 13,6%, współczynnikiem pęcznienia 111,5% oraz indeksem krystaliczności 45,7%.

Standardowe włókna wiskozowe, wytworzone w analogicznych warunkach, charakteryzowały się grubością 1,74 dtex, wytrzymałością 1,61 cN/tex, wydłużeniem 19,9%, współczynnikiem pęcznienia 57,9%, indeksem krystaliczności 53,2%.

Efekt bakteriostatyczności modyfikowanych włókien wiskozowych, oceniany metodą Kokeet Plate Count Agar dla bakterii typu *Klebsiella pneumoniae* i *Escherichia coli* był bardzo dobry, podczas gdy standardowe włókna wiskozowe w ogóle nie wykazywały tego efektu.

**P r z y k ł a d II.** 390 części wagowych mikrokryształicznego chitozanu o własnościach jak w przykładzie I, mieszano w czasie 5 minut z roztworem zawierającym 11 części wagowych chlorku wapniowego i 100 części wagowych wody, po czym dodano 5,5 części wagowych Avolanu IS i mieszano przez dalsze 30 minut. Otrzymany modyfikowany mikrokryształiczny chitozan dodano do 5330 części wagowych wiskozy zawierającej 10% wagowych alfa-celulozy i mieszano w czasie 30 minut, po czym odpowietrzono mieszaninę reakcyjną jak w przykładzie I.

Rozkład wielkości cząstek modyfikowanego mikrokryształicznego chitozanu w wiskozie przed formowaniem wykazał obecność tylko 5,7 cząstek o największych wymiarach w zakresie 50 - 63 um. Proces formowania i wykończania włókien prowadzono jak w przykładzie I, przy stosowaniu rozciągu równego 23%.

Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe zawierające 0,20% wagowych azotu odpowiadającego obecności 3% wagowych mikrokryształicznego chitozanu i 0,02% wagowych wapnia. Włókna te charakteryzowały się grubością 2,99 dtex, wytrzymałością 1,58 cN/tex, wydłużeniem 37,2%, współczynnikiem pęcznienia 111,7 i indeksem krystaliczności 50,1%. Bakteriostatyczność otrzymanych włókien zaliczono do słabej, przy równoczesnych dobrych własnościach przyspieszających koagulację krwi.

**P r z y k ł a d III.** 390 części wagowych mikrokryształicznego chitozanu o własnościach jak w przykładzie I, mieszano przez 5 minut z 17,7 częściami wagowymi siarczanu cynkowego rozpuszczonego w 100 częściach wagowych wody, po czym dodano 5,5 części wagowych Avolanu IS i mieszano przez dalsze 30 minut. Otrzymany modyfikowany mikrokryształiczny chitozan dodano następnie do 5330 części wagowych wiskozy zawierającej 10% wagowych alfa-celulozy i mieszano w czasie 10 minut, po czym uzyskaną modyfikowaną wiskozę przygotowano jak w przykładzie I. Rozkład cząstek mikrokryształicznego chitozanu w wiskozie przed formo-



waniem wykazał obecność 3,4 cząstek o największych wymiarach w zakresie 50 - 60  $\mu\text{m}$ . Proces formowania i wykończania prowadzono jak w przykładzie I, przy zastosowaniu rozciągu 18%. Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe zawierające 0,16% wagowych azotu odpowiadające 2,7% wagowych mikrokryształicznego chitozanu oraz 0,09% wagowych cynku. Włókna te charakteryzowały się grubością 4,33 dtex, wytrzymałością 1,35 cN/tex, wydłużeniem 35,8%, współczynnikiem pęcznienia 113% i indeksem krystaliczności 50,8%. Badania bakteriostatyczności modyfikowanych włókien wiskozowych wykazały w przypadku bakterii typu *Escherichia coli* dobry efekt, zaś bakterie *Klebsiella pneumoniae* - słaby.

**P r z y k ł a d IV.** 800 części wagowych mikrokryształicznego chitozanu w postaci wodnej zawiesiny, zawierającej 1,81% wagowych polimeru charakteryzującego się średnią masą cząsteczkową  $4,2 \cdot 10^5$ , WRV = 700%, stopniem deacetylacji 62% i zawartością azotu 6,9%, mieszano z 2,5 częściami wagowymi uwodnionego siarczanu miedziowego w czasie 10 minut. Tak zmodyfikowany mikrokryształiczny chitozan dodano następnie do 2896 części wagowych wiskozy, zawierającej 10% wagowych alfa-celulozy i mieszano w czasie 60 minut, po czym modyfikowaną wiskozę przygotowano jak w przykładzie I. Proces formowania włókien prowadzono z szybkością 23 m/minutę, zaś proces wykończania prowadzono jak w przykładzie I. Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe, zawierające 0,21% wagowych azotu odpowiadającego 3% wagowych mikrokryształicznego chitozanu i 0,62% wagowych miedzi. Włókna te charakteryzowały się wytrzymałością 0,44 cN/tex, wydłużeniem 7,6%, WRV=125% i indeksem krystaliczności 50%. Efekt bakteriostatyczności otrzymanych włókien oceniono na bardzo dobry.

**P r z y k ł a d V.** 390 części wagowych mikrokryształicznego chitozanu o własnościach jak w przykładzie I, mieszano przez 10 minut z 1000 częściami wagowymi wiskozy zawierającej 10% wagowych alfa-celulozy, po czym otrzymaną mieszaninę dodano do 4330 części wagowych wiskozy, mieszając ją przez dalsze 30 minut i przygotowując wiskozę jak w przykładzie I. Rozkład cząstek mikrokryształicznego chitozanu w wiskozie przed formowaniem włókien wykazywał obecność 4,1% cząstek o najwyższych wymiarach w zakresie 50 - 63  $\mu\text{m}$ . Proces formowania i wykończania modyfikowanych włókien wiskozowych prowadzono jak w przykładzie I, z rozciągiem równym 48%. 10 części wagowych, w przeliczeniu na suchą masę, mokrych włókien wiskozowych zawierających mikrokryształiczny chitozan obrabiano w 200 częściach objętościowych wodnego roztworu zawierającego 0,54 części wagowe uwodnionego siarczanu miedziowego w drodze mieszania w czasie 5 minut w temperaturze 20°C, po czym włókna przemywano i suszono. Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe zawierające 0,18% wagowych azotu odpowiadającego obecności 2,7 wagowych mikrokryształicznego chitozanu oraz 0,17% wagowych miedzi. Włókna te charakteryzowały się grubością 2,2 dtex, wytrzymałością 1,93 cN/tex, wydłużeniem 22,3%, współczynnikiem pęcznienia 106% i indeksem krystaliczności 43,4%. Badania bakteriostatyczności wykazały nadzwyczajny efekt w przypadku bakterii *Escherichia coli*, natomiast w przypadku bakterii *Klebsiella pneumoniae* - efekt ten był słaby.

**P r z y k ł a d VI.** 650 części wagowych mikrokryształicznego chitozanu o własnościach jak w przykładzie I mieszano w czasie 20 minut z 5330 częściami wagowymi wiskozy zawierającej 10% wagowych alfa-celulozy oraz 5,5 częściami wagowymi Avolanu IS, po czym modyfikowaną wiskozę przygotowano jak w przykładzie I. Rozkład cząstek mikrokryształicznego chitozanu w wiskozie przed procesem formowania wykazał obecność tylko 2,6% cząstek o największych wymiarach w zakresie 50 - 63  $\mu\text{m}$ . Proces formowania włókien z szybkością 40 m/minutę rozciągiem równym 40% oraz wykończanie prowadzono jak w przykładzie I. 10 części wagowych suchych włókien wiskozowych, zawierających mikrokryształiczny chitozan obrabiano 200 częściami objętościowymi wodnego roztworu zawierającego 1,1 części wagowych uwodnionego siarczanu miedziowego w drodze mieszania jak w przykładzie V. Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe zawierające 0,30% wagowych azotu odpowiadającego 4,6% wagowym mikrokryształicznego chitozanu oraz 0,53% wagowych miedzi. Włókna te charakteryzowały się grubością 2,32 dtex, wytrzymałością 1,76 cN/tex, wydłużeniem 28,5%, współczynnikiem pęcznienia 114,3% i indeksem krystaliczności 46,5%. Badania bakteriostatyczności otrzymanych włókien wykazały nadzwyczajny efekt w przypadku bakterii typu *Escherichia coli*, zaś słaby w przypadku bakterii typu *Klebsiella pneumoniae*.

**P r z y k ł a d VII.** 20 części wagowych suchych włókien wiskozowych zawierających mikrokrystaliczny chitozan, otrzymanych jak w przykładzie VI, obrobiono w 200 częściach objętościowych wodnego roztworu zawierającego 1% wagowy siarczanu cynkowego w drodze mieszania w czasie 5 minut jak w przykładzie V.

Otrzymano modyfikowane włókna wiskozowe zawierające 0,26% wagowych cynku o właściwościach zbliżonych do włókien otrzymanych jak w przykładzie VI. Badania bakteriostatyczności otrzymanych włókien wykazały dobry efekt w przypadku bakterii *Escherichia coli*, zaś słaby w przypadku bakterii *Klebsiella pneumoniae*.